

25X1

**Page Denied**

Next 1 Page(s) In Document Denied

/ A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK  
POTENCIÁLELMÉLETE  
ENERGETIKAILAG NEM EGYENLETES FELÜLETŰ  
ADSZORBENSEK ESETÉBEN,

M. M. DUBINYIN

a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának tagja,  
a Magyar Tudományos Akadémia tiszteleti tagja\*

*(A Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Fizikai Kémiai Intézete, Moszkva)*

A következőkben azokról a kísérleti és elméleti vizsgálatokról számolunk be, melyekben E. D. ZAVJERINA, L. V. RADUSKEVICS, D. P. TIMOFÉJEV, E. G. SUKOVSKÁJA, K. M. NIKOLAJEV és B. N. VASZILJEV munkatársaink vettek tevékenyen részt. E vizsgálatok nyomán dolgoztuk ki az adszorpciós potenciálelméletét, amelyben diszperziós erők játszák a főszerepet. Az átlunk kifejlesztett elgondolások elsősorban gázok és gőzök fizikai adszorpciós jára alkalmazhatók olyan szén-adszorbensek esetében, amelyek a szénből, mint apoláris anyagból állanak. Jelentőségük van azonban meggondolásainak másfajta adszorbens-adszorbátum rendszerek esetében is, ha az adszorpciós kölcsönhatásban diszperziós erők az uralkodó tényezők.

Az aktív szén energetikailag nem egyenletes felületű adszorbens, ami egyfelől az clemi krisztallitoknak az adszorbens felületén szabálytalanul történő elrendeződésének, mozaikszerű elhelyezkedésének következménye, másfelől pedig onnan származik, hogy a szén mikropórusaiban az adszorpciós energia (adszorpciós potenciál) megnövekedett, a szembenfekvő pórusfalak erőtereinek átfedése következtében.

Az 1. ábrán látható, hogy az a görbe (1. sz.), amelyik az adszorbeált hexángóz moláris adszorpciós hőjének az adszorpciós nagyságától való függését mutatja, a finom pórusú aktív szén esetében lényegesen magasabban fut, mint a pórusmentes szénadszorbensre, a koromra [1] vonatkozó 2. sz. görbe. Ez a különbség éppen az adszorpciós energiának a növekedésével magyarázható a szén mikropórusaiban, melyek méretei az adszorbeált molekulák méreteivel összehasonlíthatók.

A főként az aktív szén legfinomabb pórusainak felületén adszorbeált gőz folyadékká sűrűsödik. Az egyensúlyi feltételből következik, hogy a folyadékká sűrűsödött adszorpciós réteg felületén azonos a potenciál (ekvipotenciális). A folyadék térfogata egészen jó közelítéssel megadja a kitöltött adszorpciós térnek a térfogatát.

Az adszorpciós erőtér legfőbb jellemzője a kitöltött adszorpciós tér eloszlása az adszorpciós potenciál értékei szerint. Minthogy az adszorpciós

\*A Magyar Tudományos Akadémia 1958. évi Nagygyűlése keretében 1958. október 24-én elhangzott elbádás.

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLEMELÉTE

potenciál a hőmérséklettől független diszperziós erők munkáját fejezi ki, az említett eloszlási görbe vagy más néven karakterisztikus görbe nem változik a hőmérsékettel. Az adszorpció potenciálemeléletének ezt a főtételét annak-idején POLÁNYI állította fel és alapozta meg kísérletileg [2, 3].

Azok az erők, amelyek a molekulákat az adszorbens felületéhez vonzzák, a különböző anyagok gözei esetében természetesen nem egyenlők. A diszperziós kölcsönhatás elmélete szerint ezeknek az erőknek az aránya közelítőleg megegyezik a gözmolekulák polarizálhatóságának ( $\alpha$ ) arányával. Ugyanilyen arány áll fenn az adszorpciós erők által kifejtett munkák vagy az adszorpciós potenciálok között is. Így a  $W$  adszorpciós tér azonosan kitöltött térfogat- részeire vonatkozólag két különböző gőz adszorpciós potenciáljai ( $\epsilon$ ) között állandó arány áll fenn:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{\alpha}{\alpha_0} = \beta \quad (1)$$

Ezt az állandó nagyságú viszonyszámot ( $\beta$ ), vagyis az affinitás karakteristikus görbéinek együtthatóját affinitáskoefficiensnek nevezik [4].

Az adszorpciós elmélet fő feladata, hogy megállapítsa a  $W$  adszorpciós tér eloszlásának az  $\epsilon$  adszorpciós potenciál szerinti függvényét:

$$W = f\left(\frac{\epsilon}{\beta}\right) \quad (2)$$

azaz a karakterisztikus görbe egyenletét. Minthogy a gőz minőségét az egyenlet már tekintetbe veszi, a hőmérséklet pedig az előbb kifejtettek értelmében nem befolyásolja a karakterisztikus görbét, minden adszorbensnek megvan a maga karakterisztikus görbéje, mely adszorpciós erőterét leírja.

Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy az adszorpciós potenciálnak a szén mikropórusaiban előálló megnövekedése következtében az adszorbens karakterisztikus görbéje a pórus-szerkezetet tükrözi [5, 6]. RADUSKEVICS [7] megkísérelte az adszorbensek szerkezeti határtípusaira érvényes karakterisztikus görbék egyenleteinek elméleti indokolását.

Az első szerkezeti típushoz tartoznak a rendkívül szűk mikropórusú aktív szénök. Ezeknél az adszorbenseknél az egymással szemben fekvő pórus-falak erőtereinek fedése következtében igen kifejezetten nyilvánul meg az adszorpciós potenciálok megnövekedése. A karakterisztikus görbe egyenlete ilyen szénök esetében a következő [6]:

$$W = W_0 e^{-\frac{\epsilon}{\beta}} \quad (3)$$

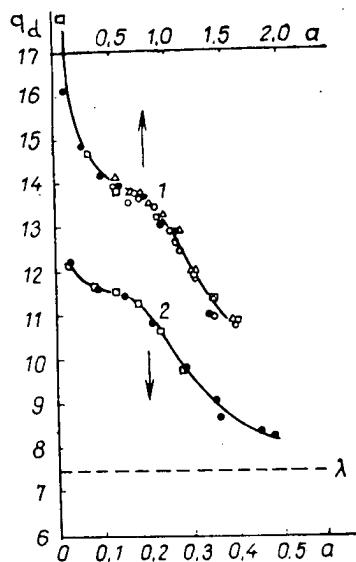
ahol  $W_0$  az adszorpciós tér határtérfogata, mely az aktív szén mikropórusainak térfogatával azonos. A  $\beta$  paraméter a pórustérfogat eloszlásának a pórussátmérőktől való függését tükrözi.

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCióJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

Lincáris alakban ez az egyenlet a következőképpen írható:

$$\lg W = \lg W_0 - 0,434 \frac{\alpha}{\beta^2} \epsilon^2 \quad (4)$$

A 2. ábrán a NIKOLAJEV által végzett kísérletek alapján bemutatjuk, hogy a karakterisztikus görbének ez az egyenlete a nitrogén, kripton, xenon,



1. ábra

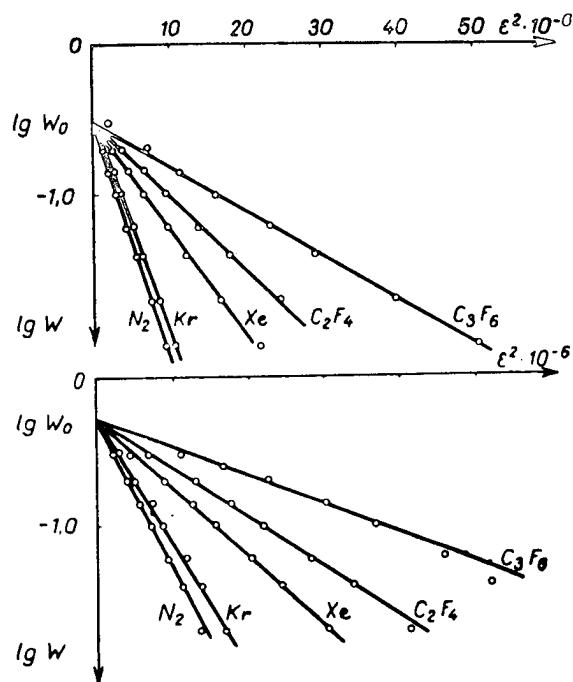
Hexaangóz differenciális adszorpcióos hőjének görbéi 20 °-on  
1: aktív szénen; 2: hővel kezelt kormon

tetrafluoretílen és hexafluorpropilén adszorpciójára valóban alkalmazható az adszorpcíos tér  $W/W_0$  kitöltött térfogathányadának 0,06 és 0,94 közötti tartományában [8]. A kísérleti pontokat  $-195^\circ$  ( $N_2$ ) és  $+50^\circ$  ( $C_2F_4$  és  $C_3F_8$ ) hőmérsékleti határok között felvett adszorpcíos izotermákból számította; minden aktív szén minta az első szerkezeti típus adszorbenseinek szélső tagjai közé sorolható.

Mindegyik aktív szén esetében az összes egyenesek gyakorlatilag egy pontban metszik az ordinátatengelyt, ami azt bizonyítja, hogy az adszorpcíos tér határtér fogata egy-egy szénre nézve állandó. Középértékben az 1. aktív szénre  $W_0 = 0,32 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a 2.-ra pedig  $W_0 \approx 0,53 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$  adódik.

Az egyenesek hajlásszöge alapján a karakterisztikus görbek affinitási együtthatói ( $\beta$ ) könnyen kiszámíthatók (lásd I. táblázatot). Összehasonlítási alapként a nitrogén gőzét választottuk ( $\beta = 1$ ). Az I. táblázatban közölt adatok alapján az affinitási együtthatók gyakorlatilag függetlenek a szén minőségétől.

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE



2. ábra

A (4) egyenlet szerint linearizált karakterisztikus adszorpciós görbék kétféle aktív szén esetében (1. és 2. sz.)

I. táblázat  
Karakterisztikus affinitási görbék együtthatói

Anyag	A $\beta$ affinitási együttható		$\beta$ közép-értéke
	uz 1. sz. aktív szén esetében	uz 2. sz. aktív szén esetében	
Nitrogén .....	1,00	1,00	1,00
Kripton .....	1,11	1,10	1,11
Xenon .....	1,50	1,47	1,49
Tetrafluoretílen .....	1,80	1,75	1,78
Hexafluorpropilén .....	2,31	2,29	2,30

A második szerkezeti típushoz nagyobb pórusú olyan aktív szén adszorbensek tartoznak, amelyeknél az egymással szembenfekvő pórusfalak adszorpciós potenciáljai nem fedik egymást, tehát nem léphet fel az adszorpciós potenciál megnövekedésének az első csoportban észlelt jelensége. Természetesen a nem-porózus szén-adszorbensek is a második szerkezeti csoporthoz tartoznak, pl. a különféle kormok.

A második szerkezeti típushoz tartozó adszorbensek karakterisztikus görbéinek egyenlete a következő:

$$W = W_0 e^{-m \frac{\epsilon}{\beta}} \quad (5)$$

-4-

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

ahol  $W_0$  az adszorpciós tér határtér fogatát jelenti. Ez ez egyenlet is a kitöltött térfogat tág határai között megfelel a kísérleti adatoknak.

A karakterisztikus görbüre vonatkozó egyenlet alapján könnyű az adszorpciós izoterma egyenletének levezetése is. Ezt az első szerkezeti típushoz tartozó adszorbensek esetében [5, 6] mutatjuk be.

Ha a karakterisztikus görbe (3) egyenletében  $W_0 = t$  a

$$W = av \quad (6)$$

egyenlet alapján  $av$ -vel helyettesítjük, ahol  $v$  a cseppfolyósodott gőz egy millimoljának térfogatát jelenti, továbbá az adszorpciós potenciál értékét ( $\epsilon$ ) POLÁNYI szerint az

$$\varepsilon = 2,30 RT \lg P_s/P \quad (7)$$

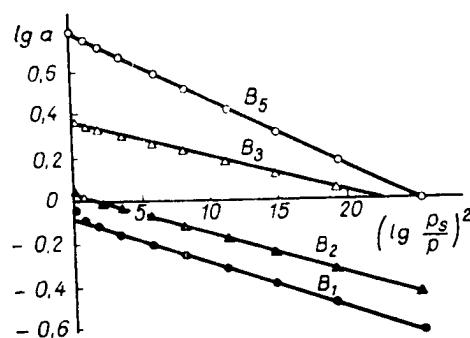
egyenlet alapján fejezzük ki, akkor az adszorpciós izoterma következő alakú egyenletéhez jutunk :

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B \frac{T^4}{\beta^4} (\lg P_0/P)^4} \quad (8)$$

vagy lineáris alakra hozva:

$$\lg a = C - D (\lg P_s/P)^2 \quad (9)$$

A 3. ábrán bemutatott grafikus ábrázolás igazolja, hogy az egyenlet a relatív egyensúlyi nyomásnak tág határai között,  $1 \cdot 10^{-5}$ -től 0,1-ig jól



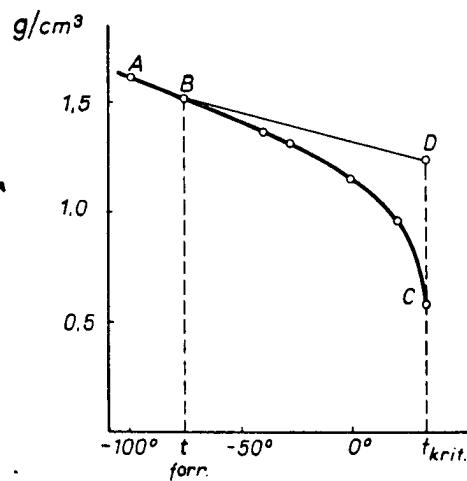
### 3. ábra

Benzolgőz adszorpciós izotermái a linearizált (9) egyenlet szerint ábrázolva

használható. Az adszorpcióos izotermát kifejező (8) egyenlet segítségével a telített gőznyomásnak ( $P_1$ ) táblázatokból kiolvasható értékei alapján kiszámítható az adszorpció nagysága a különböző hőmérsékleteken is.

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

NIKOLAJEV nemrég igazolta [8], hogy az adszorpciós izotermát kifejező (8) egyenlet egészen az adszorbeált anyag kritikus hőfokáig használható, ha moláris térfogatát a kritikus hőfok ( $T_{krit.}$ ) közelében alkalmasan szabjuk meg. Ez a következőképpen történt. A kritikus hőfok közelében a normális folyadék-fázisban rohamosan csökken a sűrűség. Ennek igazolására a 4. ábrán bemutatjuk a cseppfolyós tetrafluoretílen sűrűségét a hőmérséklet függvényében. Az atmoszférikus forráspont ( $-76,3^{\circ}$ ) alatti hőfokokon, vagyis a 4. ábra AB szakaszán, a folyadék sűrűsége lassan, kb. lineárisan csökken. A görbe



4. ábra  
A cseppfolyós tetrafluoretílen sűrűségének függése a hőmérséklettől

BC szakaszára, vagyis a kritikus hőfokhoz ( $+33,3^{\circ}$ ) közel eső hőmérséklet-tartományra a folyadék sűrűségének már sokkal jelentősebb csökkenése a jellemző.

A cseppfolyós állapotú adszorbeált anyag az adszorpciós erőtérben jelentősen sűrített alakban van jelen. Minthogy a folyadék összenyomhatósága a kritikus hőfok közelében gyorsan növekszik, a folyadék sűrűségére nézve a rendelkezésre álló táblázatokból leolvasható értékek —, amelyek a kritikus hőfuktól távolabb eső hőfokokon (gyakorlatilag a forráspontnál alacsonyabb hőmérsékleteken) még alkalmasak voltak a kitöltött adszorpciós térfogatának kiszámítására — itt már nem használhatók.

Kimutattuk, hogy az adszorbeált állapotban levő anyag sűrűségének a hőmérséklettől való függését a forrásponttól a kritikus hőfokig terjedő hőmérsékleti tartományban lineáris összefüggéssel, vagyis a 4. ábra görbéjének BD szakaszával lehet kifejezni, ha a forráspontra a folyadék sűrűségének a táblázatokban szereplő értékét, a kritikus hőfokra pedig azt a sűrűséget

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

veszük ( $\rho_m$ ), amely a molekula saját térfogatával négyeszeresét teszi ki, azaz a VAN DER WAALS egyenlet b állandójának felel meg [8]:

$$\rho_m = \frac{M}{1000 b} \quad (10)$$

ahol  $M$  a molsúlyt,  $b$  pedig a  $\text{cm}^3/\text{millimol}$  értékben kifejezett, előbb említett állandót jelenti.

Más szóval tehát az adszorbeált állapotban levő folyadék sűrűségének korrigált értéke,  $\rho^*$ , a

$$\rho^* = \rho_{\text{forr.}} - n(t - t_{\text{forr.}}) \quad (11)$$

egyenlettel fejezhető ki, ahol

$$n = \frac{\rho_{\text{forr.}} - \rho_m}{t_{\text{krit.}} - t_{\text{forr.}}} \quad (12)$$

Ily módon a  $t_{\text{forr.}} < t < t_{\text{krit.}}$  hőfokokra a folyadék egy millimoljának térfogatára az adszorbeált állapotban kapjuk:

$$v^* = \frac{M}{1000 \rho^*} \quad (13)$$

Ha a karakterisztikus görbéknek a gőzök adszorpciós izotermái alapján törtenő kiszámításakor a forráspontuktól a kritikus hőfokokig terjedő hőmérsékleti tartományban a moláris térfogatnak korrigált értékeit ( $v^*$ ) használjuk, akkor ugyanarra az aktív szénféléségre nézve azonos karakterisztikus görbéhez jutunk. Az 5. ábrán a tetrafluoretílen adszorpciójának karakterisztikus görbét mutatjuk be az 1. sz. aktív szénen. Ezt a görbét a forrásponttól ( $-76,3^\circ$ ) a kritikus hőfokig ( $+33,3^\circ$ ) terjedő hőmérsékleti tartományban felvett öt kísérleti adszorpciós izoterma alapján számítottuk. A különböző jelzésű pontok gyakorlatilag ugyanazon a görbén fekszenek.

Kimutattuk továbbá, hogy a kritikus hőfok felett, vagyis gázok esetében, az adszorpciós tér kitöltött térfogata a következőképpen fejezhető ki:

$$W = ab \quad (14)$$

ahol  $a$  az adszorpciós nagyságát,  $b$  a VAN DER WAALS egyenlet állandóját jelenti.

Az adszorpciós potenciára nézve a (15) egyenlet vezethető le, abból a feltételekből kiindulva, hogy a kritikus hőfokon a gőz-, illetőleg a gáz-állapotban levő anyag adszorpciós potenciáljának azonosnak kell lennie:

$$\varepsilon = 2,30 RT \lg (\tau^2 P_{\text{krit.}}/P) \quad (15)$$

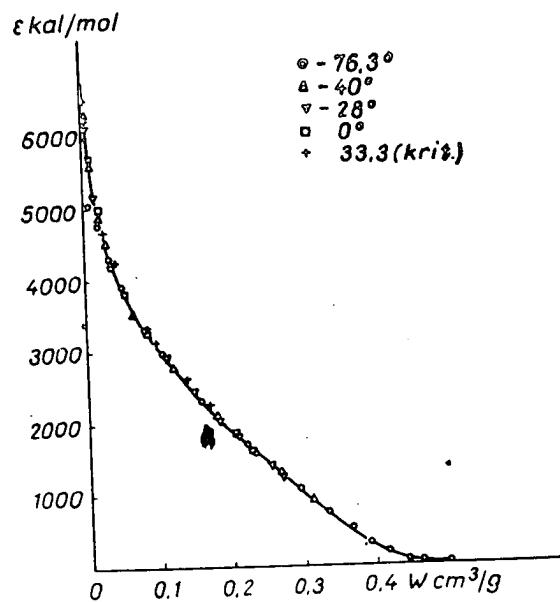
ahol

$$\tau = \frac{T}{T_{\text{krit.}}} \quad (16)$$

a redukált hőfokot és  $P_{\text{krit.}}$  a kritikus nyomást jelenti.

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

A 6. és 7. ábra különböző anyagok adszorpciójának karakterisztikus görbüleit mutatja be. Ezeket a görbüket gőzállapotú anyagoknál a (6), (7) és (13) egyenletek, gázállapotúknál pedig a (14) és (15) egyenletek segítségével számítottuk ki, tág hőfokhatárokon belül felvett izotermák alapján. Az adszorpciószámítottuk ki, tág hőfokhatárokon belül felvett izotermák alapján. Az adszorpciószámítottuk ki, tág hőfokhatárokon belül felvett izotermák alapján. Az adszorpciószámítottuk ki, tág hőfokhatárokon belül felvett izotermák alapján.



5. ábra

A tetrafluoretilén adszorpciójának karakterisztikus görbüje az 1. sz. aktív szénen, az alábbi hőfokokon felvett adszorpcióis izotermákból számítva:  $+33,3^\circ$  (kritikus),  $\square 0^\circ$ ,  $\nabla -28^\circ$ ,  $\triangle -40^\circ$  és  $\bigcirc -76,3^\circ$

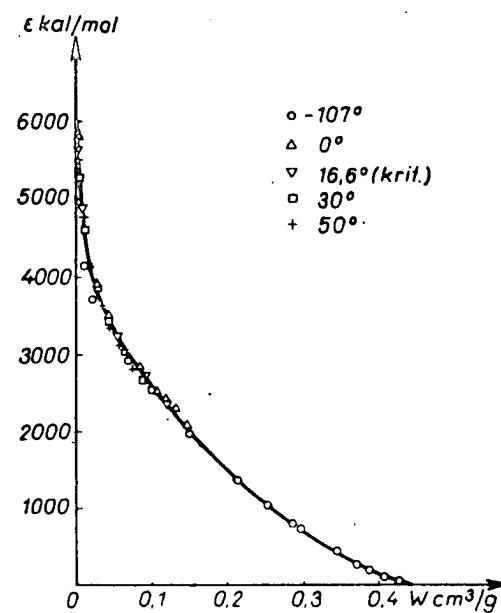
bátum-adszorbens rendszerek mindegyikére igen jó közelítéssel egy-egy karakterisztikus görbét kaptunk.

Ha a karakterisztikus görbüre vonatkozó (3) egyenletet alkalmazzuk az első szerkezeti típushoz tartozó aktív szénnek esetében és az adszorpcióis tér kitöltött térfogatának és az adszorpcióis potenciáloknak kiszámítására az előbbiekben megadott képleteket használjuk, akkor — feltéve, hogy az adszorpciókat millimol/g értékekben fejezzük ki — a gőzállapotban levő anyagok esetében a (17), a gázállapotúak esetében pedig a (18) egyenlethez jutunk, amelyek az adszorpcióis izotermák egyenletei:

a) gőzök esetében, amikor  $T \leq T_{\text{krit.}}$

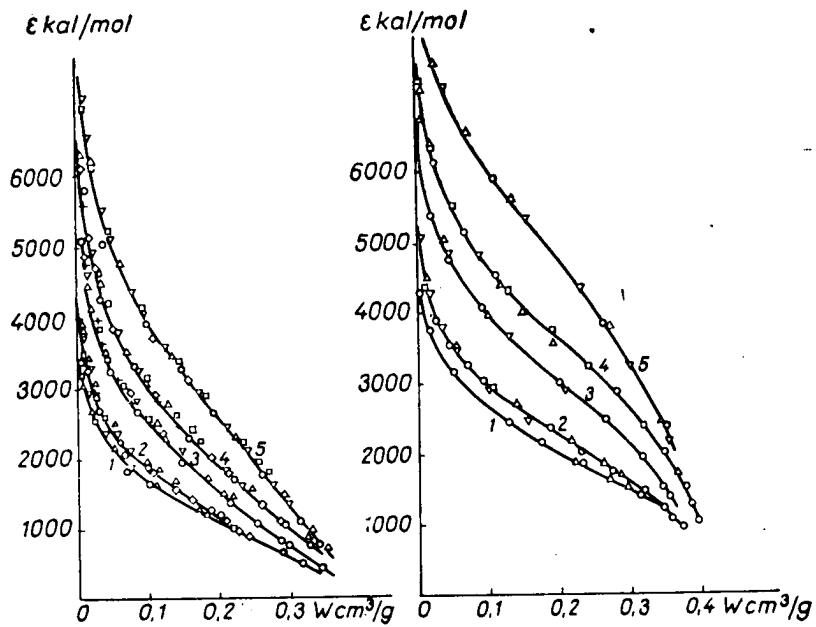
$$a = \frac{W_0}{v^*} e^{-B \frac{T}{\beta^*} (\lg P_s/P)^2} \quad (17)$$

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÓZOK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE



6. ábra

A xenon adsorpciójának karakterisztikus görbéje az 1. sz. aktív szénen, az alábbi hőfokokon felvett adsorpciós izotermákból számítva:  $+50^\circ$ ,  $\square 30^\circ$ ,  $\nabla 16,6^\circ$  (kritikus),  $\triangle 0^\circ$  és  $\circ -107^\circ$



7. ábra

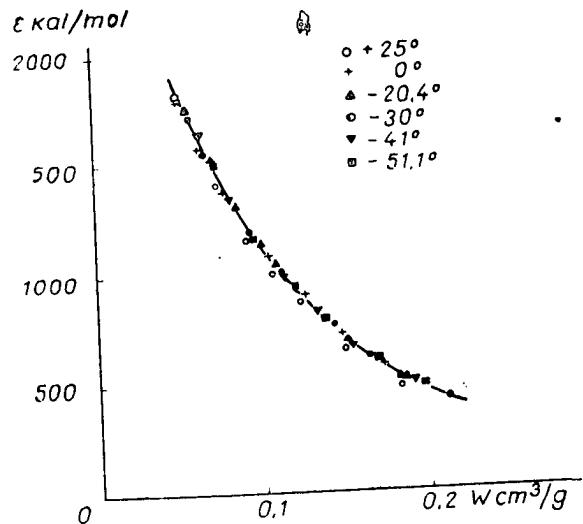
Karakterisztikus adsorpciós görbék:  $\text{N}_2$  (1),  $\text{Kr}$  (2),  $\text{Xe}$  (3),  $\text{C}_2\text{F}_4$  (4), és  $\text{C}_2\text{F}_6$  (5); az 1. sz. (baloldalt), ill. a 2. sz. aktív szénen (jobboldalt)

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

b) gázok esetében pedig, amikor  $T \geq T_{\text{krit.}}$

$$a = \frac{W_0}{b} e^{-B \frac{T}{P}} (\lg \tau P_{\text{krit.}}/P)^2 \quad (18)$$

ahol az egy millimol folyadék térfogatának értékét ( $v^0$ ) a  $t < t_{\text{forr.}}$  hőfokokra a táblázatokból vettük [ilyenkor a (18) egyenlet egybeolvad a (8) egyenlettel], a forráspont fölött pedig ( $t_{\text{forr.}} < t < t_{\text{krit.}}$ ) a (13) képpel számítottuk. Ezek az egyenletek az adszorpciós tér kitöltött hányadának ( $W/W_0$ ) 0,06



8. ábra

A széndioxid karakterisztikus adszorpciós görbéje szilikagélen, az alábbi hőfokokon felvett adszorpciós izotermák alapján számítva:

□ 25°, + 0°, ▲ -20.4°, ● -30°, ▽ -41° és ■ -51.1°

és 0,94 közötti tartományában alkalmazhatók, ami a gőz állapotú anyagokra nézve rendszerint a relatív egyensúlyi nyomás  $1.10^{-5}$ -től 0,1-ig terjedő értékeinek felelnek meg.

Laboratóriumunkban VASZILJEV nagyon tág hőmérséklet- és nyomáshatárok között (beleértve a kritikus területet is) vizsgálta széndioxidgőz adszorpciós izotermáit a második szerkezeti típushoz tartozó szilikagélen [9]. Az adszorpciós izotermák alapján kiszámította a széndioxid adszorpciójának karakterisztikus görbéjét. A moláris térfogatokat a (13) képlet szerint határozta meg, amely tekintetbe veszi, hogy a kritikus hőfokhoz közel eső hőmérsékleti tartományban az adszorpciós rétegen levő anyagok sűrűsége megnő. Amint ez a 8. ábrából kitűnik, a számítás útján kapott pontok jól követik ugyanannak a karakterisztikus görbénak a lefutását. Ezzel azután az előbbiekben kifejt

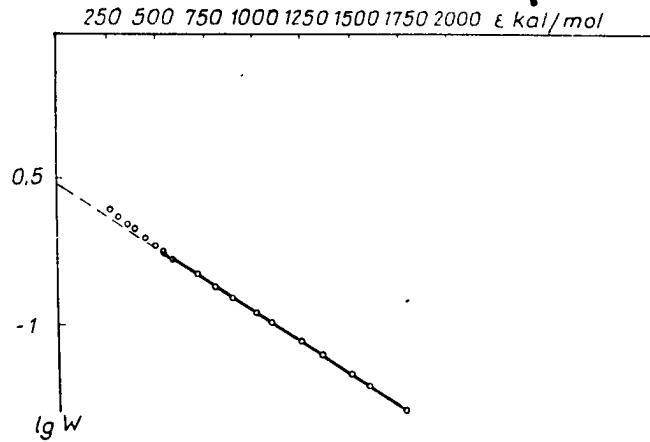
## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

tett meggondolásaink általános jelleget öltének és minden két határszerkezeti típushoz tartozó adszorbensekre egyaránt érvényeseknek mutatkoznak.

A második szerkezeti típushoz tartozó adszorbensek karakterisztikus görbéjét kifejező (5) egyenlet lineáris alakban a következőképpen írható:

$$\lg W = \lg W_0 - 0,434 \frac{m}{\beta} \cdot \varepsilon \quad (19)$$

A VASZILJEV kísérleti adatai alapján végzett számítások eredményeit a 9. ábrában tüntettük fel.



9. ábra

A széndioxid karakterisztikus adszorpciós görbéje szilikagélen, a (19) egyenlet szerinti lineáris alakban

Láthatjuk, hogy a karakterisztikus görbét megadó (3) egyenlet a vizsgált adszorbens-abszorbátum rendszerre is kétségtelenül alkalmazható az adszorpciós tér kitöltött hánnyadának igen tág határai között.

Abból kiindulva, hogy a karakterisztikus görbe (5) egyenlete a második szerkezeti típushoz tartozó adszorbensekre érvényes, analóg módon, mint az első csoporthoz tartozó adszorbensek esetében, levezethető a gőzállapotban levő anyagok megfelelő adszorpciós izotermája:

$$\alpha = \frac{W_0}{v^*} e^{-A \frac{T}{\beta} \lg \frac{P_0}{P}} \quad (20)$$

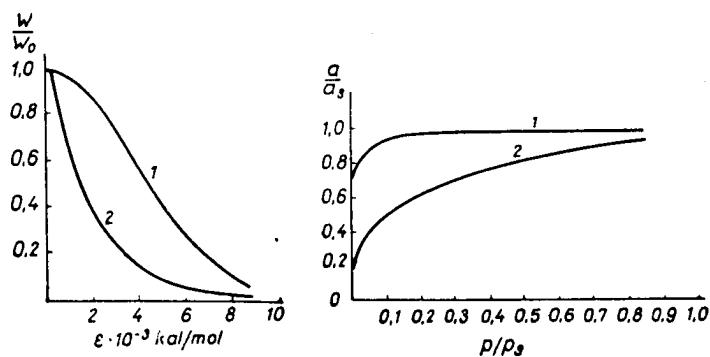
ahol az egy millimol adszorbeált folyadék térfogatát jelentő  $v^*$  értékét a  $\varepsilon < \varepsilon_{\text{forr.}}$  hőmérőkletekre a megfelelő táblázatokból vesszük, a  $\varepsilon_{\text{forr.}} < \varepsilon < \varepsilon_{\text{krit.}}$  hőmérőkletekre pedig a (13) képlet segítségével számítjuk.

A 10. ábrában összehasonlítjuk az első és a második szerkezeti típushoz tartozó adszorbensek adszorpciós izotermáit és karakterisztikus görbéit.

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

Az első szerkezeti típushoz tartozó aktív szénkre meredekebb emelkedés a jellemző. Minél kisebb a  $B$  állandó értéke, annál meredekebben emelkedik az izoterma görbéje.

Minthogy valamely anyag egy molekulájának polarizálhatósága közelítőleg arányos a molekula térfogatával és így a cseppfolyós állapotban levő anyag moláris térfogatával, TIMOFEJEV vizsgálatainak eredményeként [10], egy lépéssel tovább haladva, a karakteristikus görbék affinitási együtthatója ( $\beta$ )



10. ábra

A karakteristikus görbék (baloldalt) és az adszorpciós izotermák (jobboldalt) általános alakja az 1. és a 2. típushoz tartozó aktív szén esetében

és az anyag moláris térfogata ( $v$ ) között egyszerű arányosság állítható fel. Bizonyos közelítéssel így az adszorpciós izotermára megadott (8) egyenlet a következő alakban írható fel:

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-k \frac{T_2}{v^2} (\lg P_2/P)^2} \quad (21)$$

ahol a  $W_0$  és  $k$  állandókon kívül, amelyek a standard gőz (pl. benzol) adszorpciós izotermái alapján megállapíthatók, csak az adszorbeált anyag fizikai állandói, éspedig a  $v$  és  $P$ , fordulnak elő. A (21) egyenlet azt fejezi ki, hogy az adszorbeálhatóság az anyag fizikai tulajdonságainak függvénye, és lehetővé teszi, hogy kielégítő pontossággal kiszámíthassuk bármilyen gőz adszorpciójának nagyságát.

Az affinitási együttható számítására VASZKOVSKIJ [11] rokon módszert dolgozott ki, amennyiben kimutatta, hogy a legjobb megközelítéssel az affinitási együtthatókat az anyagok SUCDEN szerinti  $P$  parachorjainak viszonyával lehet kifejezni:

$$\beta = \frac{P}{P_0} \quad (22)$$

-12-

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

Mint ismeretes, a parachor cseppfolyós állapotú anyagok esetében körülbelül az anyagok moláris térfogatával egyenlő abban a hipotétikus állapotban, ha az anyagok felületi feszültsége közel áll az egységhez. Ilyen körülmények között a molekulák között működő vonzóerők azonos nyomást idéznének elő a folyadékokban és pontosabban fennállna a moláris és molekuláris térfogatuk közötti arányosság. A (22) egyenlet indokolását korábban közöltük [12, 13].

A kifejtett elméleti meggondolások tehát lehetővé teszik, hogy mennyiségileg leírhassuk gázok és gőzök fizikai adszorpcióját reális adszorbenseken, tág hőmérsékleti határok között, beleértve a kritikus tartományt is; megállapítják az adszorpció összefüggését az adszorbens pórus-szerkezetével és módot nyújtanak arra, hogy pusztán a fizikai állandóik alapján megítélhessük különböző anyagok adszorbeálhatóságát.

## IRODALOM

1. Avgul N. N., Berezin G. I., Kiszeljov A. V., Lügina I. A.: Zsurn. Fiz. Him. **30**, 2106 (1956).
2. Polányi M.: Verb. Deutsch. Phys. Ges. **16**, 1012 (1914).
3. Polányi M.: Trans. Faraday Soc. **28**, 316 (1932).
4. Dubinyin M. M., Zavjerina J. D.: Acta Physicochim. URSS **4**, 647 (1936).
5. Dubinyin M. M., Zavjerina J. D., Raduskevics L. V.: Zsurn. Fiz. Him. **21**, 1351 (1947).
6. Dubinyin M. M., Zavjerina J. D.: Zsurn. Fiz. Him. **23**, 1129 (1949).
7. Raduskevics L. V.: Zsurn. Fiz. Him. **23**, 1410 (1949).
8. Nikolajev K. M., Dubinyin M. M.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Otd. Him. Nauk. 10. füzet, 1958.
9. Vasziljev B. N.: Disszertáció. Szovjet Tud. Akad. Fizikai Kémiai Intézete, Moszkva, 1957.
10. Dubinyin M. M., Timofejev D. P.: Zsurn. Fiz. Him. **22**, 113 (1948).
11. Dubinyin M. M., Zavjerina J. D.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR **72**, 319 (1950).
12. Dubinyin M. M., Zavjerina J. D., Timofejev D. P.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Otd. Him. Nauk 670 (1957).
13. Dubinyin M. M., Zsukovszkája J. G.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Otd. Him. Nauk 535 (1958).

## DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIÁLELMÉLETE

## HOZZÁSZÓLÁSOK

## SCHAY GÉZA r. tag

Az ismertetett eredmények nagyon érdekesek és nagy jelentőségűek. Különösen érdekes az a megállapítás, hogy az adszorbeált fázis — ha gőzök-ról van szó — folyadéknak tekinthető. Intézetünkben is végeztek hasonló méréseket és megállapították, hogy az adszorbeált réteg sűrűsége még nagyobb is, mint általában a folyadéksűrűség. Örömmel hallottam, hogy DUBINYIN akadémikus kísérletei ugyanerre az eredményre vezettek. A jelenség elméleti magyarázata egyértelmű, mert a viszonylag nagy adszorpciós erők feltehetően nagyobb sűrűséget tudnak létrehozni, mint a normális folyadéksűrűség. Ha feltételezzük, hogy az adszorció kondenzációs folyamat, akkor is természetes, hogy ilyen kondenzált fázisban a sűrűség nagyobb. Néhány kérdést szeretnék felenni:

a) A mikropórusos szénre vonatkozólag: ha a szorciós rétegben a szabad felületi erők lekötődnek, ennek elvben duzzadáshoz kell vezetnie. Hogyan egyeztethető össze a duzzadás a konstans adszorciós térfogattal?

b) A tágabb pórusú adszorbensek esetében mi a  $W_0$  fizikai értelme, milyen határtérfogatot jelent? Szemmeláthatóan nem azonos ugyanis a pörustérfogattal.

## DUBINYIN M. M. tiszteleti tag

$W_0$  az első típusú adszorbensek esetében tapasztalat szerint konstans, bármilyen anyaggal végezzük is a kísérleteket. Pontosabban, konstans  $W_0$ -lal lehetett összeegyeztetni a kísérleti eredményeket. Ebben az esetben a duzzadás csak alárendelt szerepet játszhat.

Az első típusú adszorbensek esetében pontosan meghatároztuk a  $W_0$ -t, a második típusúakra vonatkozólag azonban nem végeztünk annyi kísérletet, így nem állíthatom, hogy  $W_0$  állandósága itt is olyan jó-e. Ebben az esetben, mivel az egyenlet is csak közepes relatív nyomásokig használható,  $W_0$  a kondenzált felületi fázis határtérfogatát jelenti, amely kisebb a pörustér-fogatnál.

## SCHAY GÉZA r. tag

Nagysárendileg milyen vastagságnak felel meg a kondenzált fázisnak ez a térfogata?

## DUBINYIN M. M. tiszteleti tag

Kb. 3—4 molekularéteg. Nagyobb pórusok esetében azonban később kapillárkondenzáció is létrejön.

## SCHAY GÉZA r. tag

A 3—4 molekularéteg vastagság azt jelentheti, hogy a felületről kiinduló adszorpciós erők a harmadik-negyedik rétegig hatásosak. Ha ezek az erők a negyedik rétegig is észrevehetők, akkor a POLÁNYI-féle elköpzelés csakugyan helytálló lehet, a potenciálelméletet nyugodtan lehet alkalmazni.

DUBINYIN M. M.: A GÁZOK ÉS GÖZÖK ADSZORPCIÓJÁNAK POTENCIALELMÉLETE

179

DUBINYIN M. M. akadémikus

A mikropórusok átmérőjének irányában 5—6 molekularéteg is elhelyezkedhet, természetesen a szemközti oldalakról kiindulva, és ezekben határozottan érvényesül a kettős falhatás, ami szintén a nagyobb hatótávolságot bizonyítja.

BUZÁGH ALADÁR r. tag

Milyen adszorbenseket alkalmaztak, dolgoztak-e szilikagéllel is?

DUBINYIN M. M. akadémikus

Megállapításaink azokra az esetekre is érvényesek, amikor apoláris anyagok adszorpcióját vizsgáltuk poláris adszorbenseken. Nagyon finom pórusú szilikagélen az I. típusú izotermákhoz jutottunk. Sok vizsgálatot végeztünk természetes eredetű adszorbensekkel és akkor is megállapítottuk, hogy a nagyon finom pórusúakon az izoterma az első típus szerint, a durvábbakon a második típus szerint fut le.

-15-

5. VII. Oroszország Kádárság 11/3